

University of Groningen

## Chemische en Fysische Brandweermannen. Brandvertragers in kunststoffen.

Kamperman, Marleen

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Publication date:*  
2000

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Kamperman, M. (2000). *Chemische en Fysische Brandweermannen. Brandvertragers in kunststoffen.*

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

*Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.*

# Chemische en Fysische Brandweermannen Brandvertragers in kunststoffen

Marleen Kamperman  
2000

In opdracht van:  
Waterpakt, Utrecht/Groningen  
KNN Milieu BV, Groningen

Begeleiding:  
C.M. Ree, Chemiewinkel RuG  
G. Wiersma, KNN Milieu BV

Chemiewinkel  
Rijksuniversiteit Groningen  
Nijenborgh 4  
9747 AG Groningen  
tel. 050-363 4132  
fax 050-363 7526  
e-mail C.M.Ree@chem.rug.nl  
<http://www.fwn.rug.nl/chemshop>  
Rapport 96  
ISBN 90-367-1342-0



## Inhoudsopgave

2	1. Inleiding	
3	2. Eisen waaraan een brandvertrager moet voldoen	
4	3. Mechanismen van de werking van brandvertragers	
6	4. Brandvertragers	
8	4.1 Anorganische brandvertragers	
9	4.1.1 Metaalhydrides	
9	4.1.2 Antimoonverbindingen	
11	4.1.3 Boorverbindingen	
11	4.1.4 Andere metaalverbindingen	
11	4.1.5 Fosforverbindingen	
12	4.1.6 Andere anorganische brandvertragers	
13	4.2 Organische halogeenhoudende brandvertragers	
14	4.2.1 Broomhoudende brandvertragers	
14	4.2.2 Chloorhoudende brandvertragers	
15	4.3 Organische fosforhoudende brandvertragers	
15	4.3.1 Niet-halogeenhoudende fosforverbindingen	
15	4.3.2 Halogeenhoudende fosfaten	
16	4.4 Stikstofhoudende brandvertragers	
17	4.4.1 Intumescentiesystemen	
19	5. Brandvertragers in specifieke polymeren	
19	5.1 Polyolefinen	
19	5.1.1 Degradatie van polyolefinen	
20	5.1.2 Brandvertragers in polyolefinen	
21	5.2 Polyurethanen	
21	5.2.1 Degradatie van polyurethanen	
22	5.2.2 Brandvertragers in polyurethanen	
23	5.3 Poly(vinyl chloride)	
23	5.3.1 Degradatie van poly(vinyl chloride)	
23	5.3.2 Brandvertragers in poly(vinyl chloride)	
25	6. Ontwikkelingen in brandvertragende systemen	
25	6.1 Ontwikkelingen voor gebruik in polyolefinen	
26	6.2 Ontwikkelingen voor gebruik in polyurethanen	
26	6.3 Ontwikkelingen voor gebruik in poly(vinyl chloride)	
27	6.4 Ontwikkelingen in intumescentiesystemen	
27	6.5 Nanoverdelingen	
27	6.6 Recycling	
28	6.7 Overige ontwikkelingen	
29	6.8 Toekomstverwachting	
30	7. Conclusie	
31	Literatuur	
32	Appendix I	
33	Appendix II	



## Samenvatting

In dit onderzoek is een inventarisatie gemaakt van de toepassing van brandvertragers in kunststoffen en van de mogelijkheden om broomhoudende brandvertragers te vervangen door alternatieven. Aanleiding hiervoor vormt de discussie over nadelige milieu-eigenschappen van dit type brandvertragers.

Ten eerste is beschreven hoe een brand in kunststoffen verloopt en hoe brandvertragers hierin ingrijpen. Er zijn vijf mechanismen van brandvertraging te onderscheiden: verdunning van het damp/luchtmengsel, koeling, vorming van een afsluitende laag, fysieke verdunning van het brandbare materiaal of chemische reactie. De eisen waaraan een goede brandvertrager moet voldoen betreffen niet alleen de brandvertragende werking, maar ook de toepasbaarheid in het materiaal en de prijs. Gezondheids- en milieu-eigenschappen worden steeds belangrijker.

Vervolgens is de aard en de werking van verschillende typen brandvertragers in kaart gebracht. De belangrijkste typen zijn: anorganisch, organisch halogeenhoudende, organisch fosforhoudende en stikstofhoudende verbindingen. Het omvangrijkste toepassingsgebied voor brandvertragers zijn buikkunststoffen, zoals polyolefinen, polyurethanen en polyvinylchloride. In deze kunststoffen vinden vooral halogeenhoudende brandvertragers toepassing.

Tenslotte is een inventarisatie gemaakt van actueel onderzoek en toekomstverwachtingen op het gebied van brandvertragers in kunststoffen. De verwachting is dat de toepassing in de komende jaren zal toenemen. Er vindt veel onderzoek plaats naar brandvertragers, naar allerlei systemen, veelal met het oog op de vervanging van halogeenhoudende brandvertragers. Een belangrijk deel van het onderzoek betreft synergetische systemen, gebaseerd op de gecombineerde werking van meerdere brandvertragers. Dit zijn niet per se nieuwe verbindingen, maar vaak nieuwe combinaties van bestaande typen brandvertragers. De totale hoeveelheid brandvertrager per hoeveelheid kunststof neemt hierdoor af. Reactieve brandvertragers krijgen in het onderzoek veel aandacht, vanwege de relatief geringe kans op uitlogen.

Intumescentiesystemen zijn in opkomst, maar nog erg duur. Onderzoek naar optimalisatie van deze systemen is erg belangrijk en volop aan de gang. Noemenswaardig is de snelle stijging van de productie en het gebruik van magnesiumhydroxide, mede omdat de stof steeds goedkoper geproduceerd kan worden. Een nieuwe ontwikkeling is ook het gebruik van siliconen. Veelbelovend is de ontwikkeling van (klei-) nanoverdeling van de brandvertrager, evenals de optimalisering van de oppervlaktestructuur. Dit kan behalve een verbetering van de brandvertragende werking ook een verbetering van de mechanische eigenschappen en de barrière eigenschappen betekenen.

Brandvertragers die terebin winnen in de vervanging van halogeenhoudende verbindingen zijn vooral intumescentiesystemen (brandvertragers die een sluitlaag vormen, veelal gecombineerde systemen van o.a. stikstof- en fosforverbindingen) en magnesiumhydroxide.



## 1. Inleiding

Brandvertragers zijn chemische stoffen die aan brandbare materialen worden toegevoegd om de ontbranding of groei van een brand te verhinderen of te remmen, om zo levens en eigendommen te redden. Brandvertragende additieven worden veelvuldig toegevoegd aan kunststoffen voor allerlei toepassingen, zoals bouwmaterialen en elektronische apparatuur. Brandvertragers worden in toenemende mate gebruikt: de verwachting tot 2003 is dat de markt voor brandvertragers gemiddeld 3,5 tot 4,0 %/jaar in volume en waarde zal stijgen<sup>16</sup>. Halogeengehoudende verbindingen hebben jarenlang op deze markt een belangrijke rol gespeeld. Ze zijn relatief goedkoop en voldoen aan de gestelde eisen wat betreft brandvertraging en verwerkbaarheid. Deze brandvertragers zijn echter in opsprak vanwege risico's voor mens en milieu, omdat in de afvalfase toxische stoffen vrijkomen.

In dit kader heeft KNN Milieu in samenwerking met de Chemiewinkel RuG een stofdocument gemaakt over milieu- en gezondheidsaspecten van broomhoudende brandvertragers<sup>1</sup>. Het Waterpak, een samenwerkingsverband van een aantal milieuorganisaties, gaf hier toe de aanzet, omdat er behoefte was aan overzichtelijke informatie voor het internationale beleid over gevaarlijke stoffen. Een aantal van de conclusies van KNN Milieu luidde:

'Broomhoudende brandvertragers zijn persistent en bio-accumuleren in vetweefsel van mensen en dieren. Er is sprake van een toenemende concentratie van broomhoudende brandvertragers in dierlijk en menselijk vetweefsel en in moedermelk. Emissies van deze verbindingen dienen daarom te worden geminimaliseerd. Er zijn sterke aanwijzingen dat de toxiciteit van een aantal van deze verbindingen vergelijkbaar is met die van PCB's.

Een belangrijk nadeel van het gebruik is de mogelijkheid van het ontstaan van broomhoudende dioxines en furanen tijdens verbranding; de toxiciteit van deze verbindingen is vergelijkbaar met die van chloorhoudende dioxines en furanen. Verder onderzoek is noodzakelijk om de mogelijkheden te verkennen voor de vervanging van broomhoudende brandvertragers.'

Een verkenning van alternatieven voor broomhoudende brandvertragers in kunststoffen is hiervan het logische gevolg. Dit onderzoek is uitgevoerd door Marieen Kamperman als onderdeel van haar studie Polymeerchemie als literatuurstudie onder begeleiding van Karin Ree (Chemiewinkel RuG) en Gerwin Wiersma (KNN Milieu).

Dit onderzoek heeft tot doel:

- Het inventariseren van de aard en de werking van verschillende soorten brandvertragers in kunststoffen, met speciale aandacht voor buikkunststoffen.
- Het inventariseren van mogelijkheden om broomhoudende brandvertragers in kunststoffen te vervangen door alternatieven.

Hoofdstuk 2 geeft een overzicht van eisen waaraan een brandvertrager moet voldoen. Het verloop van een brand in kunststoffen en de manier waarop brandvertragers hierin kunnen ingrijpen wordt beschreven in hoofdstuk 3. In hoofdstuk 4 zijn de aard en de werking van verschillende typen brandvertragers in kaart gebracht. Dit rapport beperkt zich tot chemisch/fysische aspecten; eventuele schade effecten voor gezondheid en milieu zijn buiten beschouwing gelaten.

Het brandgedrag van een kunststof en de toepasbaarheid van brandvertragers zijn per kunststof verschillend. Daarom is in hoofdstuk 5 specifiek aandacht besteed aan de toepassing van brandvertragers in een aantal buikkunststoffen: polyolefinen (PE, PP), polyurethanen (PU) en poly(vinylchloride) (PVC).

Welke ontwikkelingen zijn te verwachten in de toepassing van brandvertragers in kunststoffen? Hoofdstuk 6 behandelt een inventarisatie van lopend onderzoek en geeft verwachtingen voor de toekomst. Tot slot vermeldt hoofdstuk 7 de conclusies.



## 2. Eisen waaraan een brandvertrager moet voldoen

De eerste eis aan een brandvertrager is natuurlijk dat de stof brandvertragend moet werken. De stof moet ervoor zorgen dat het materiaal, waarin deze is toegepast, minder snel ontbrandt en minder snel verbrandt. De gewenste effectiviteit hangt af van de brandveiligheidstesten waarvoor het materiaal moet slagen. De eisen kunnen per land verschillen. Er bestaan meerdere methoden om de brandbaarheid van een materiaal en de effectiviteit van een brandvertrager te testen<sup>4</sup>. Het gaat hierbij zowel om de ontbranding als om de verbranding van het materiaal en de bijdrage daarvan aan de continuïteit en de uitbreiding van de brand. Een materiaal dat in een test moeilijk of niet ontbrandt, kan in een praktijkbrand toch tot ontbranding overgaan. Dan gaat het erom dat de bijdrage van het materiaal aan de brand zelf laag is, door een langzame verbranding en een geringe verspreiding van warmte en vlam. Belangrijke testmethoden zijn UL 94 (Underwriters Laboratories) en LOI (Limiting Oxygen Index). UL 94 omvat meerdere testprocedures (94HB, 94V, 94VTM, 94-5V, 94HBF, 94HF en stralingspaneel). Hierbij worden monsters van het materiaal op verschillende manieren tot ontbranding gebracht en wordt beoordeeld hoeveel tijd het materiaal nodig heeft om te verbranden en hoe de vlam zich verspreidt. De LOI test meet de minimale concentratie zuurstof in een stikstof/zuurstof mengsel, die nodig is om de verbranding van het materiaal onder bepaalde omstandigheden aan de gang te houden.

Bij de keuze van een brandvertrager voor een bepaald materiaal wordt eerst bekeken hoe brandvertragend het materiaal zelf is. PVC verbrandt door de aanwezigheid van chloortomen veel trager dan bijvoorbeeld PU. Voor PU is een effectievere brandvertrager nodig dan voor PVC; bij keuze van dezelfde brandvertrager zou de benodigde hoeveelheid in PU onacceptabel hoog zijn.

Naast een effectieve werking moet een brandvertrager aan diverse eisen voldoen op het gebied van functionaliteit en verwerkbaarheid. Er moet een optimale combinatie gevonden worden tussen polymere(n), brandvertrager(s), stabilisator(en), weekmaker(s) en andere additieven. Een brandvertrager moet er bijvoorbeeld voor zorgen dat er bij brand weinig rook en geen toxische gasen ontstaan, om gezondheidschade bij betrokkenen te beperken. De stof moet een tenminste even lange levensduur hebben als het polymeer en mag niet of nauwelijks uitlogen uit de polymeematrix. De brandvertrager mag, afhankelijk van de toepassing, niet oplosbaar zijn in bepaalde oplosmiddelen en mag geen corrosie veroorzaken<sup>2</sup>.

Het toevoegen van brandvertragers kan de materiaaleigenschappen van kunststoffen veranderen. Vaak is een hoog gewichtsperecentage brandvertrager nodig (soms wel 70%), wat de mechanische eigenschappen nadelig beïnvloedt<sup>3</sup>. Ook kunnen veranderingen optreden in het uiterlijk (kleur, glans, transparantie, geur), de fysische eigenschappen (dichtheid, hardheid, thermische capaciteit, smelt- en glasovergangstemperatuur), de elektrische eigenschappen en de levensduur van een kunststof. Bij de keuze van de brandvertrager streeft men naar minimale nadelige invloed op de eigenschappen van de kunststof.

Ook de verwerkbaarheid is een belangrijk criterium bij het selecteren van een brandvertrager. Te beoordeelen aspecten zijn o.a.: verwerkingstemperatuur, stugheid, corrosiviteit, matijvervuiling en slijtage. Brandvertragers kunnen bij de verwerking ook problemen geven door verandering van de viscositeit van de polymeersmelt. De reactiesnelheid van een thermoset en de mate van kristalliniteit kunnen worden beïnvloed<sup>5</sup>.

De brandvertrager mag de eventuele recycling van de kunststof niet in de weg staan.

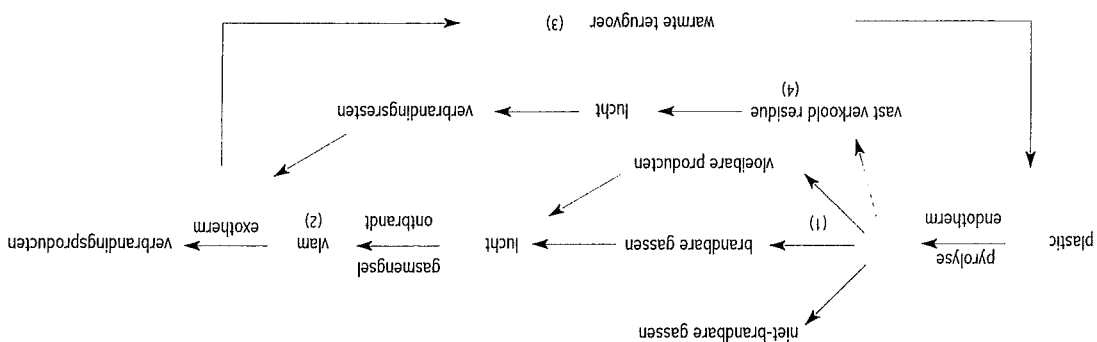
Het is vrijwel onmogelijk om één ideale brandvertrager te selecteren. Er moet steeds een compromis gevonden worden tussen functionaliteit, verwerkbaarheid, brandvertragende werking en kosten.

Samenvattend moet een brandvertrager aan de volgende eisen voldoen:

- De stof moet een brandvertragende werking hebben voor de betreffende kunststof.
- De stof moet effectief zijn in geringe concentraties, zodat er niet teveel van nodig is.
- De stof mag de eigenschappen van het polymeer niet dusdanig veranderen dat het polymeer niet meer geschikt voor de bedoelde functies.
- De stof moet goed verwerkt kunnen worden in het polymeer.
- De stof moet thermisch stabiel zijn.
- De stof moet bestand zijn tegen UV-licht, veroudering en hydrolyse<sup>5</sup>.
- De stof moet resistent zijn tegen water, oplosmiddelen, zuren, basen, oliën en dergelijke stoffen, afhankelijk van de toepassing.
- De stof mag geen corrosie veroorzaken.
- Bij brand mag de brandvertrager niet zorgen voor de vorming van (meer) rook of toxische stoffen.
- De brandvertrager en de verbrandingsproducten mogen geen (of in ieder geval zo min mogelijk) schade aanrichten aan mens en milieu, in de fasen van productie, verwerking en gebruik, tijdens en na een brand en in de fase van afbranding of recycling van de kunststof.
- De brandvertrager moet kosteneffectief zijn: de effectiviteit (brandvertragende werking) moet opwegen tegen de kosten (van materiaal en verwerking).

### 3. Mechanismen van de werking van brandvertragers

Het ontbranden door verhitting van natuurlijke en synthetische polymeren kan spontaan gebeuren of door een externe warmtebron, zoals een vonk of een vlam. De ontbrandbaarheid en de verbrandingssnelheid van het materiaal hangen af van de chemische structuur en de fysische vorm. Verbranding is een reactie in de gasfase tussen vluchtige stoffen en zuurstof. Vlammen in vaste stoffen zijn het resultaat van thermische ontleding van de vaste stof tot brandbare gassen. Als de geproduceerde warmte voldoende is om de temperatuur van het oppervlak hoger te houden dan de ontledingstemperatuur van de vaste stof, blijft het vuur vanzelf branden door de continue aanvoer van gasvormige brandbare stoffen (zie figuur 3.1). Een hoge oppervlakte/ inhoud verhouding verhoogt de aanmaak van brandbaar gas en vergemakkelijkt het behoud van de hoge oppervlakte temperatuur<sup>5</sup>.



Figuur 3.1: Verbrandingskringloop van een polymeer

De continuïteit van de brand hangt af van drie factoren: de aanmaak van brandstof (1), de continue aanwezigheid van een vlam (2) en de effectieve terugvoer van warmte aan de kunststof in de vaste fase (3). Als één van deze factoren afwezig is, is de kunststof minder of niet brandbaar. Het verbrandingsproces is dus, naast chemische reacties, ook afhankelijk van een fysisch proces: de warmteoverdracht van de gasfase naar de vaste fase. Essentieel is de thermische degradatie van het polymeer in de vaste fase: hierdoor ontstaan gasvormige brandstoffen en verandert het fysische karakter van het oppervlak van het materiaal. Thermische degradatie houdt de verbranding gaande, maar kan er ook voor zorgen dat er stoffen ontstaan, die juist de vlam doven of voor char-vorming zorgen (4), waardoor de warmte in het polymeer blijft. *Char* is een koolstofhoudend residu dat ontstaat bij pyrolyse of incomplete verbranding. Bij de degradatie kunnen ook toxische stoffen vrijkomen of stoffen die rook veroorzaken.

De verbrandingskringloop is dus een complex fenomeen. Ook factoren als de vorm en de positie van het object spelen een rol. Is het bijvoorbeeld onder een hoek opgesteld, dan zal het naar beneden gaan glijden als het zachter wordt; dit heeft gevolgen voor het verloop van de brand'. Het verloop van een brand kan dus nooit exact worden beschrijven; de beschrijving is altijd een benadering.

De werking van brandvertragers berust op het vermogen om de verbrandingskring op bepaalde plaatsen te verbreken. Het brandvertragende systeem kan werken op één van de volgende vijf manieren, of een combinatie hiervan:

1. *Verduunning van het gas*  
Brandvertragers vormen bij ontleding grote hoeveelheden niet-brandbare gassen (bijvoorbeeld  $N_2$ ,  $CO_2$ ), zodat de zuurstoftoevoer naar de vlam verdund wordt en/of de concentratie van de brandstof in de gasfase verdund wordt tot beneden de minimale concentratie waarbij het mengsel gaat branden.  
Voorbeelden zijn: metaalhydroxides, andere metaalzouten en sommige stikstofhoudende Verbindingen.
2. *Koeling*  
De brandvertrager ondergaat endotherme ontleding of zorgt voor de vorming van water, waardoor de temperatuur en de verbrandingssnelheid zodanig dalen dat de verbranding stopt.  
Voorbeelden zijn: metaalhydroxides, andere metaalzouten en stikstofverbindingen.
3. *Vorming van een beschermende laag (coating)*  
De brandvertrager vormt een beschermende vaste stof, vloeistof of gas als barrière, waardoor de hoeveelheid brandbaar polymeren aan het oppervlak afneemt, een isolerende laag wordt gevormd die het warmtetransport van de vlam naar het polymeren vermindert en/of de zuurstoftoevoer wordt vermindert. De brandvertrager kan bijvoorbeeld de vorming van een glasachtige laagje of van char (verkoold residu) op het oppervlak veroorzaken.  
Char reduceert door crosslink-reacties de vorming van gasvormige brandstof. Char laat warmte slecht door; ook dit limiteert de productie van brandstoffen. Een extra voordeel van een coating is de vermindering van rookontwikkeling.  
Voorbeelden zijn: fosforhoudende verbindingen en intumescentiesystemen, die gebaseerd zijn op melamine en andere stikstofhoudende verbindingen. Een *intumescentiesysteem* combineert het element stikstof met fosfor en heeft een brandvertragende werking doordat er een schuimvormige, cellulaire char op het polymere oppervlak gevormd wordt (zie paragraaf 4.4).
4. *Fysische verduunning*  
Inerte vulstoffen en mineralen zorgen voor een verhoging van de warmtecapaciteit van het polymeren en een verlaging van de hoeveelheid brandbaar materiaal.  
Voorbeelden zijn: glasvezels, microballetjes, talk.
5. *Chemische reactie*  
Er zijn verschillende chemische reacties mogelijk. De brandvertrager kan het (exotherme) vrije radical mechanisme van de verbranding verbinden. Hierbij reageert de brandvertrager met een (tussen)product in de verbranding, waardoor verbrandingsreacties niet meer kunnen plaatsvinden, het systeem afkoelt en de toevoer van brandbare gassen afneemt.  
De brandvertrager kan de afbraak van het polymeren of het smeltpunt verlagen, waardoor het polymeren wegvloeit van de warmtebron. Het tegenovergestelde is ook mogelijk: de brandvertrager kan chemisch stabiliserende structurelementen inbouwen, bijvoorbeeld crosslinks. Het materiaal vervormt dan minder snel en de char op het materiaal blijft intact. Brandvertragers kunnen ook de afbraakproducten chemisch veranderen, waardoor minder brandbare gassen ontstaan.  
Voorbeelden zijn: halogenen en sommige fosforhoudende verbindingen.

Verduunning (1 en 4) en afkoeling (2) zijn fysische methoden. Het vormen van een beschermende laag (3) kan zowel fysisch (gaslaag) als chemisch (char) zijn. Chemische reacties (5) vormen natuurlijk een chemische methode. In de volgende hoofdstukken komen de mechanismen per type brandvertrager in meer detail aan de orde.

## 4. Brandvertragers

Er zijn verschillende typen brandvertragers, waarbij onderscheid wordt gemaakt tussen *additieve* en *reactieve* brandvertragers. Additieve brandvertragers worden fysisch met het polymeer gemengd; ze kunnen voor, tijdens of -zals meestal gebeurt- na polymerisatie worden toegevoegd. Reactieve brandvertragers worden chemisch aan het polymeer gebonden. Ze maken deel uit van de polymere keten of worden aan de zijkant van de keten gekoppeld (door graftpolymerisatie). In vergelijking met een additieve brandvertrager is de keus van een reactieve brandvertrager complexer. Het ontwikkelen is duurder, omdat in feite een nieuw co-polymeer moet worden ontwikkeld, met de gewenste eigenschappen en de juiste mate van brandvertragende werking. Voorbeelden van reactieve brandvertragers zijn tetrabromobisfenol A (TBPPA), vinylbromide en chlorendimezuur ( $C_6H_4Cl_2O_4$ )<sup>4</sup>.

Additieve brandvertragers kunnen op meerdere manieren aan thermoplasten worden toegevoegd<sup>8</sup>:

- Thermoplasten worden in poedervorm gemengd met brandvertragers en andere additieven in een vloestof- of turbine mixer, daarna worden ze door een extruder geleid en worden er korrels van gemaakt.
- Thermoplaste korrels worden gemengd met poedervormige brandvertragers en andere additieven in een kneedmachine, waarin het mengsel wordt verwarmd. Het homogene mengsel wordt overgedracht naar een rolcoater om een film van de juiste dikte te produceren. De brandvertrager wordt in opgeloste vorm vermengd met het basismateriaal. Daarna wordt door extrusie of spuitgieten een homogene verdeling gekregen. Eventuele vloeibare materialen kunnen halverwege de extrusie worden toegevoegd.

Brandvertragers kunnen op grond van chemische structuur en samenstelling worden onderverdeeld in vier klassen. Tussen haakjes is het percentage aangegeven ten opzichte van het totale volume van de wereldproductie van brandvertragers in 1994<sup>5</sup>.

1. Anorganische brandvertragers (50%):  
aluminiumhydroxide, magnesiumhydroxide, ammoniumpolyfosfaat, rood fosfor, antimonitrioxide (als synergist)

2. Halogeenhoudende brandvertragers (25%):  
organische chloor- of broomverbindingen

3. Organische fosforhoudende brandvertragers (20%):  
voortaanlijk fosfaatesers, al dan niet halogeenhoudend; ook fosfor-stikstof- en andere fosforverbindingen

4. Stikstofhoudende brandvertragers (<5%):  
bijkvoorbeeld melamine

Brandvertragers kunnen in combinatie worden toegepast, waarbij een synergetische werking optreedt. Een *synergist* is een stof die samen met een andere stof een hogere efficiënte bereikt dan de som van de effecten die elk van de stoffen alleen zou kunnen opwekken.

<sup>a</sup> Alle gegeven percentages zijn gewichtsperecentages, tenzij anders vermeld.

De twee belangrijkste voorbeelden zijn aluminiumhydroxide of aluminiumtrihydraat (ATH) en magnesiumhydroxide; deze hydroxides ontleden bij ca. 200°C resp. 300°C. Aluminiumtrihydraat is de meest toegepaste anorganische brandvertrager in kunststoffen en geschikt voor polyolefinen, zacht-PVC, PU en epoxyharzen. Vanwege de lage ontledingstemperatuur is de toepassing beperkt tot kunststoffen die bij relatief lage temperatuur verwerkt worden; de maximale verwerkingstemperatuur is ongeveer 190°C. Er is een hoog percentage ATH nodig om het materiaal voldoende brandvertragend te maken. Om de kosten te drukken worden ook wel mengsels gebruikt van calciumcarbonaat en ATH (bijvoorbeeld door Georgia Marble in Kennesaw, VS). Fabrikanten van deze mengsels richten zich speciaal op een

Dit proces koelt het polymere en de vlam en verdunt het brandbare gasmengsel. Metaalhydroxides verhogen dus de warmtecapaciteit van het product, waardoor de enthalpie die nodig is om het polymere te verwarmen, verhoogd wordt<sup>4</sup>. Metaalhydroxides worden meestal zelfstandig gebruikt; ze vertonen geen synergie met halogeenvverbindingen. Ze worden gebruikt voor polymeren met een lage verwerkingstemperatuur, omdat ze thermisch weinig stabiel zijn<sup>4</sup>. Een nadeel van dit type brandvertrager is de hoge concentratie (50-80%)<sup>a</sup> die nodig is om materiaal afdoende brandvertragend te maken, wat vaak ten koste gaat van de mechanische eigenschappen van het materiaal. Metaalhydroxides hebben een hogere dichtheid dan het matrixmateriaal, zodat het gewicht van het uiteindelijke materiaal bij hoge concentraties hoger wordt. Voordelen zijn de rookonderdrukkende werking en het feit dat er bij verbranding of ontleding geen toxische stoffen ontstaan<sup>10</sup>.



Metaalhydroxides werken in de vaste fase en in de gasfase door koeling en verdunning<sup>4</sup>. Deze brandvertragers absorberen warmte, door endotherme ontleding en doordat bij decompositie (bij 200-300°C) hydratatewater vrijkomt.

#### 4.1.1 Metaalhydroxides

De meest toegepaste anorganische brandvertragers zijn metaalhydroxides. Antimoonoxides worden als synergetisch co-additief gebruikt in combinatie met halogeenvverbindingen, waardoor in totaal een kleinere hoeveelheid brandvertrager toereikend is. Naast antimoon is een beperkt aantal andere metalen bruikbaar als synerget met halogeenvverbindingen. Deze verbindingen worden veelal samen met antimoontrioxide gebruikt om andere eigenschappen te verbeteren zodat bijvoorbeeld de rookontwikkeling verminderd of het smuilen wordt besteden. Anorganische fosforverbindingen worden voornamelijk in polyamides gebruikt, of als component in een intumescentiesysteem (zie paragraaf 4.4)<sup>5</sup>.

Anorganische verbindingen zijn in polymeren beperkt toepasbaar, omdat ze vaak bij een hoge temperatuur ontleden. Voor een goede werking in kunststoffen dient de ontledingstemperatuur tussen 150 en 400°C te liggen. Anorganische brandvertragers verdampen niet onder invloed van warmte; zij ontleden en staan dan niet-brandbare componenten af zoals waterdamp, zoutzuur of zwavel dioxide. De reactie is meestal endotherm<sup>9</sup>. De niet-brandbare gassen of dampen verdunnen de brandbare componenten of vormen een glasachtig laagje op het materiaal, zodat de degradatie van de kunststof vermindert. Anorganische bottenverbindingen bijvoorbeeld reageren met hydroxylgroepen in een vlam tot een glasachtige ester<sup>4</sup>.

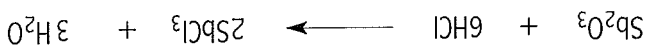
#### 4.1 Anorganische brandvertragers

hoge fijnheidsgraad met deeltjesgroottes van 1,5 tot 2 micron, omdat blijkt dat de brandvertragende werking verbeterd bij een hogere fijnheidsgraad (zie paragraaf 6.5).

Magnesiumhydride is de tweede belangrijke anorganische brandvertrager. Ook hiervan is een hoog percentage nodig om aan de brandveiligheidseisen te voldoen, maar bij een grote zuiverheid en een uniforme deeltjesgrootte (2,5 micron) volstaat een kleinere hoeveelheid. Magnesiumhydride is beter dan ATH te gebruiken bij een hoge verwerkings temperatuur (tot 340 °C), waardoor het ook toepasbaar is in polypropreen en in sommige nylons. ATH is goedkoper dan magnesiumhydride; het prijsverschil bedraagt een factor 2-3<sup>11</sup>. Doordat de productie van magnesiumhydride stijgt zal de prijs naar verwachting dalen<sup>12</sup>. Een voorbeeld van commercieel verkrijgbaar magnesiumhydride is Magnifum H-5, geïntroduceerd door Loza. Ook Flamemag International maakt magnesiumhydride; hier wordt onderzoek gedaan naar het effect van toevoegingen van zeer kleine hoeveelheden andere metalen, die de char-vorming bevorderen en een verbeterde brandvertragende werking hebben bij een lagere concentratie<sup>12</sup>.

#### 4.1.2 Antimoonverbindingen

Antimoontrioxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) is verreweg de meest gebruikte antimoonverbinding; andere antimoonverbindingen zijn bijvoorbeeld antimoonpentoxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) en natuuran timonaa ( $\text{Na}_3\text{SbO}_4$ ). Antimoontrioxide is op zichzelf geen brandvertrager, maar werkt samen met andere verbindingen als synergist. Er is ca. 2-10 % nodig om samen met halogeenverbindingen de brandbaarheid van een grote verscheidenheid van plastics en textielsoorten voldoende te verminderen. De deeltjesgrootte kan variëren van 0,25-3,2 µm. Antimoontrioxide kleurt het materiaal wit, maar ook transparante plastics kunnen worden verkleurd<sup>4</sup>.



Antimoonoxides en antimonaten zijn pas effectief na omzetting in vluchtige verbindingen. Deze ontstaan door reactie met halogeenzuren die bij de brandtemperatuur uit halogeenhoudende brandvertragers vrijkomen, in de vorm van antimoontrihalide en/of antimoonhalideoxide. Halideoxides worden omgezet in trihalides. Deze verbindingen werken zowel in de vaste fase als in de gasfase. Antimoontrihalides, de brandvertragende verbindingen, worden gevormd als de ratio halogeen: antimoon tenminste 3:1 is<sup>4</sup>. Antimoonoxides en broom of chloor worden daarom in de (element) verhouding van 1:3 gebruikt<sup>13</sup>.

De brandvertragende werking verloopt via meerdere mechanismes. Trihalides ontleden stapsgewijs in de vlam, waardoor het halogeenradicaal langer in de vlam blijft en dus effectiever is dan zonder het gebruik van antimoon. Antimoonoxides bevorderen dus de afbraak van halogeenverbindingen, waardoor halogeenradicalen in de gasfase komen en daar langer blijven<sup>5</sup>. Deze reageren met waterstof-, zuurstof- en hydroxideradicalen en verbrekken de verbrandingsketting.

Antimoon, dat vrijkomt bij de ontleding van de trihalides werkt ook brandvertragend door katalyse van de recombinate van radicalen. Antimoonhalides en -oxides vormen waarschijnlijk zware dampen, die een laag over de vaste fase vormen, zodat er geen zuurstof meer bij kan. Mogelijk verlagen deeltjes antimoontrichloride in de gasfase door oppervlakteffecten ook de energie-inhoud van de vlammen. De reactie van polymeer, antimoontrioxide en de halogeenverbinding in de vaste fase zorgt voor de vorming van char, dat als een fysieke barrière optreedt voor vlammen en voorkomt dat brandbaar materiaal gasvormig wordt.

Antimoon is een zwaar metaal en toxisch, wat een nadeel is voor het gebruik als brandvertrager. Voordelig is de hoge thermische stabiliteit en de effectiviteit, zodat er maar weinig nodig is. Dat er maar weinig nodig is, is maar goed ook, want antimoon is schaars<sup>10</sup>. Anzon maakt antimoonhoudende brandvertragende formules. Voorbeelden zijn AZ 44 en AZ 60 (antimoon, magnesium, zink, molybdeen) en AZ 55 en AZ 80 (antimoonoxide en zinkboraat)<sup>14</sup>.

#### 4.1.3 Boorverbindingen

Boorverbindingen worden veel minder toegepast dan ATH en magnesiumhydride. De werking berust op het stapsgewijs afgeven van kristalwater en uiteindelijk op de vorming van een glasachtige laag boriumoxide. In combinatie met antimoontrioxide treedt een synergie-effect op<sup>9</sup>. Boorzuur ( $H_3BO_3$ ) wordt in deze groep verbindingen het meest gebruikt, naast natriumboraat (borax). Het nadeel van deze brandvertragers is dat ze goed in water oplossen, zodat ze snel uitlogen uit de matrix, wat de mogelijkheden tot gebruik limiteert. Het kristalwater komt vrij bij lage temperatuur (ca. 150 °C). Er is zo'n 20% boorzuur of borax nodig om materialen brandvertragend te maken<sup>4</sup>.

Zinkboraat is niet oplosbaar in water en wordt gebruikt in kunststoffen en rubbers op basis van PVC, polyamide en epoxyharsen<sup>15</sup>. Het wordt gebruikt om antimoonoxide geheel of gedeeltelijk te vervangen als synergist. Het wordt ook zelfstandig toegepast in halogeenvrije brandvertragers in polymeren. Zinkboraat functioneert als brandvertrager en als rookonderdrukker. Een voordeel van zinkboraat is dat het niet toxisch is<sup>15</sup>. Zinkboraat werkt hoofdzakelijk in de vaste fase, waar het de charvorming bevordert ten koste van CO en CO<sub>2</sub>-vorming. De ontstane char verhindert toetreding van lucht. Een voordeel is dat zinkboraat zijn kristalwater vasthoudt tot 260 °C, wat mogelijkheden geeft voor werking bij hogere temperaturen.

Buckman Laboratoria's, Memphis, VS, bracht in 1992 batiummetabooraatmonohydrate in de handel onder de naam Bulab Flamebloc. Samen met fosfor zou het bij een toevoeging van 3-10 phr (parts per hundred resins) een synergiewerking hebben in bijvoorbeeld polyamide en PVC. Andere commerciële zinkboraten zijn Firebrake ZB, 500 en 415 van US Borax; hiervan moeten 10-25 phr worden toegevoegd naast aluminiumtrihydrate, magnesiumhydride of siliconen<sup>14</sup>.

#### 4.1.4 Andere metaalverbindingen

Molybdeenverbindingen zijn in cellulose en in sommige andere polymeren succesvol als rookonderdrukkers. Ze werken in de vaste fase. Titanium- en zirkoniumverbindingen worden vooral in wol gebruikt. Sommige zinkverbindingen, zoals zinkstannaat en zinkhydroxystannaat ( $ZnSn(OH)_6$ ), worden als synergist gebruikt om antimoontrioxide (gedeeltelijk) te vervangen<sup>5</sup>. Deze verbindingen werken ook rookonderdrukkend en zijn effectief in lage concentraties en makkelijk en veilig te verwerken<sup>14</sup>. Zinkstannaten zijn in tegenstelling tot antimoontrioxide niet toxisch<sup>16</sup>.

#### 4.1.5 Fosforverbindingen

Rode fosfor is een effectieve brandvertrager in polyurethaanschuim en in nylon. De toepassing is echter beperkt, omdat bij de verwering voorzorgsmaatregelen getroffen moeten worden, omdat rode fosfor snel ontbrandt<sup>4</sup>. In polymere vorm is rode fosfor stabiel tot 450 °C. Elementair fosfor wordt tijdens een brand geoxideerd tot fosforzuur of fosforpentoxide. Fosforpentoxide zorgt voor een charlaag in de vaste fase. Mogelijk vormen zich ook verbindingen die de keten van radicaalvorming onderbreken, zodat de brandbaarheid afneemt. Ammoniumpolyfosfaat (APP) wordt vooral toegepast in intumescente coatings en verven, dus als topklaag. Deze brandvertragers vormen een schuimlaag, die de toetreding van zuurstof tot de brand voorkomt. APP is echter duur en gevoelig voor hydrolyse<sup>5</sup>.

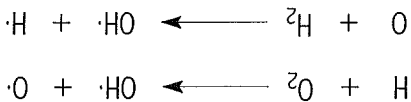


4.1.6 *Andere anorganische brandvertragers*  
Overige anorganische brandvertragers, waaronder ammoniumsulfaat en ammoniumbromide, worden vooral gebruikt in producten op basis van cellulose en wetken door koeling en verdunning<sup>5</sup>.

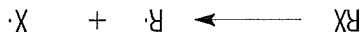
#### 4.2 Organische halogeenhoudende brandvertragers

Deze groep brandvertragers kan onderverdeeld worden in drie subgroepen: aromatisch, alifatisch en cycloalifatisch. Alleen chloor- en broomverbindingen zijn toepasbaar. Fluorverbindingen vormen geen effectieve brandvertrager, omdat de C-F binding te sterk is. Joodverbindingen zijn te instabiel voor gebruik. Fluor- en joodverbindingen zijn tevens te duur. Broomhoudende brandvertragers worden vaker toegepast dan chloorhoudende, omdat ze doeltreffender zijn<sup>5</sup>.

Halogeenhoudende brandvertragers verminderen de vorming van gasvormige brandstoffen uit het brandende materiaal of remmen de reacties daarvan. Bij verhitting van het materiaal ontstaan allerlei radicalen (waterstof, zuurstof, hydroxide en peroxide radicalen), die door de vlam geoxideerd kunnen worden (zie ook schema 5.1).



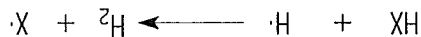
De brandvertrager vangt deze radicalen weg voordat oxidatie plaats kan vinden. Eerst vormt de brandvertrager halogeenradicalen:



(X = Br of Cl) Dan reageert het halogeenradicaal tot een waterstofhalide:



Dit waterstofhalide beïnvloedt het radicalisme:



Het ontstane halogeenradicaal wordt minder snel geoxideerd dan de O- en H-radicalen, dus de brandbaarheid neemt af. De degradatietemperatuur van de halogeenverbinding is bij voorkeur ca. 50 °C lager dan die van het polymeer, zodat bij het vrijkomen van de O- en H-radicalen voldoende waterstofhalide gevormd is. Broomverbindingen komen hieraan het best tegemoet: door de relatief lage bindingsenergie van de C-Br binding breken deze af bij ca. 200-300 °C. Dit sluit goed aan op de degradatietemperaturen van diverse polymeren. Dit is een van de voordelen van broomhoudende brandvertragers boven chloorhoudende, die stabiel zijn en pas bij hogere temperaturen actieve producten vormen.

Broomhoudende stoffen in de vaste fase kunnen de afbraak van het polymeer beïnvloeden. Dit hangt af van de stabiliteit en de vluchtigheid van de specifieke broomverbinding<sup>5</sup>.

Door naast broom andere elementen toe te voegen, zoals fosfor, antimoen of andere metalen, neemt de effectiviteit toe en de totaal benodigde hoeveelheid brandvertrager sterk af. De elementen kunnen in één molecuul gecombineerd worden, dit is echter niet gewenst wanneer de elementen in verschillende fasen actief zijn, bijvoorbeeld in de combinatie van broom (gasfase) en fosfor (vaste fase).

Om kunststoffen voldoende brandvertragend te maken is ca. 40 % halogeenhoudende brandvertrager nodig<sup>4</sup>. Voor halogeen/antimoensystemen is 10 tot 25 % in totaal toereikend<sup>2</sup>. Ook toevoeging van radicaalinitiatoren zorgt voor effectievere werking van halogeenhoudende brandvertragers, doordat het polymeer sneller afbreekt en wegvloei van de vlam<sup>3</sup>.

De thermische stabiliteit van gehalogeneerde brandvertragers verschilt per verbinding en verhoogt door het gebruik van thermische stabilisatoren, zoals tinverbindingen. Zo kan de ontledingstemperatuur van de brandvertrager afgesluisd worden op die van het polymeer.

Het voordeel van gehalogeneerde brandvertragers is dat ze resistent zijn tegen zuuren, basen, warmte, licht, oxiderende en reducerende stoffen. Ze worden vaak toegepast, mede omdat ze relatief goedkoop zijn. Als deze stoffen uiteindelijk in het milieu terecht komen wordt de hoge resistentie echter een nadeel<sup>10</sup>.

#### 4.2.1 Broombondende brandvertragers

Broombondende brandvertragers zijn hoog gebromeerde organische verbindingen. De moleculen bevatten 50 tot 85 % broom. Er zijn ruim veertig broombondende brandvertragers in commercieel gebruik<sup>1</sup>.

Veel voorkomende verbindingen zijn: tetrabroombisfenol-A (TBBPA) en decabroomdifenyl ether (DEBDE), beide aromatische verbindingen. TBBPA wordt als reactieve brandvertrager in epoxyharsen gebruikt, maar kan ook als additief in ABS (acrylonitrilbutadienestyreen) systemen worden toegepast. DEBDE vindt als additief vooral toegepassing in high-impact polystyreen (bijvoorbeeld in televisies), maar ook in ABS, thermoplasten, polyolefinen, thermosets, PVC en elastomeren. Hexabromocyclododecaan (HBCD) is een broombondende cycloalifatische brandvertrager, voornamelijk gebruikt in polystyreen schuim<sup>5</sup>.

Dead Sea Bromine Group ontwikkelt veel van dit soort brandvertragers; de nieuwste producten zorgen naast brandvertraging ook voor betere vloeieigenschappen van het polymeer, waardoor de verwerking makkelijker wordt. Shell Chemicals heeft gebromeerde epoxypolyomeren ontwikkeld ter vervanging van octa- en decabroomdifenyl ethers<sup>14</sup>.

#### 4.2.2 Chloorbondende brandvertragers

Gechlooreerde paraffines zijn de meest gebruikte alifatische chloorbondende brandvertragers en worden gebruikt in plastics, verven en coatings. Onder de cycloalifatische verbindingen heeft bis(hexachloorcyclopentadien)cyclo-octaan een goede thermische stabiliteit; deze wordt gebruikt in diverse polymeren (vnl. polyamides en polyolefinen). In vergelijking met broombondende brandvertragers is er echter veel van nodig. Aromatische gechlooreerde brandvertragers worden niet meer in polymeren gebruikt<sup>5</sup>.

4.3 Organische fosforhoudende brandvertragers

Fosforverbindingen, vooral fosfaatesters, worden gebruikt als brandvertrager in plastics en in textiel. Voor textiel is dit de meest gebruikte soort brandvertrager. Vaak bevatten deze brandvertragers ook stikstof- of halogeenverbindingen.

Fosforverbindingen werken vooral in de vaste fase en veranderen de manier waarop het polymeer ontbindt. Fosforzuur veroorzaakt crosslinks in het materiaal, katalyseert de vorming van char en remt de vorming van vluchtige verbindingen; de binding (filmvorming) van fosforzuur aan de char zorgt ook voor een grotere stabiliteit en coherentie van deze laag<sup>4</sup>. Fosforverbindingen werken dan ook het beste in charvormende polymeren. De verbindingen verdampen gedeeltelijk en werken ook in de gasfase<sup>17</sup>, waarbij kleine moleculen ontstaan (o.a. PO); deze werking kan zowel fysisch (afkoeling) als chemisch zijn.

Toevoeging van 4-5 % van het element fosfor is voldoende om een zelfdovend resultaat te verkrijgen; op basis van de fosfaatesters komt dit overeen met 10-25 %<sup>18</sup>.

Fosforverbindingen vertonen synergie met halogeenverbindingen, hetgeen toepassing vindt in gehalogeneerde fosforverbindingen. De synergie is echter veel minder duidelijk dan die tussen halogeenverbindingen en antimoonoxide; eerder is sprake van additieve werking.

Fosforverbindingen en antimoonoxide werken elkaar veelal tegen (antagonisten), omdat de charvorming door fortozuur de verdamping van antimoonzouten tegengaat.

Van de synergie tussen fosforverbindingen en stikstofverbindingen wordt gebruik gemaakt in additieve brandvertragers als melaminfosfaat en alkylaminfosfaat (zie paragraaf 4.4). Ter verandering van gehalogeneerde fosforverbindingen (om milieuredenen) wordt ook gezocht naar reactieve, niet-halogeenhoudende fosfor/stikstofverbindingen. Deze zijn echter relatief duur en in zekere mate gevoelig voor hydrolyse<sup>9</sup>.

Fosforverbindingen worden ook gebruikt als weekmaker. Weekmakers worden aan een polymeer toegevoegd om de flexibiliteit en de verwerkbaarheid te verhogen. Tri-esters van fosforzuur met alcoholen of fenolen zijn uitsluitende weekmakers en brandvertragers.

Arylfosfaat weekmakers worden in PVC producten gebruikt. AKZO bracht in 1992 arylidifosfaat oligomere esters met 1 % fosfor in de handel onder de naam Fyrolflex RDP; hierbij is een kleine hoeveelheid PTFE-poeder (polytetrafluoretheen) ingemengd. Deze brandvertrager is bestemd voor PC/ABS (polycarbonaat/acrylonitrilbutadienstyreen) en andere technische kunststoffen.

Enicem introduceerde een niet-halogeenhoudende fosforverbinding, bestaande uit een PBT-copolymeer (polyethyleentereftalaat) met 6% fosfor (Eni-FLAM 6P) voor PC/PBT mengsels<sup>9</sup>.

#### 4.3.1 Niet-halogeenhoudende fosforverbindingen

De belangrijkste additieve brandvertragers zijn fosfaatesters (trialkyl, triaryl and aryl-alkyl derivaten); ook fosfoniumderivaten en fosfonaten worden toegepast.

Een voordeel van fosforverbindingen is dat er bij brand of afvalverwerking geen toxische gassen vrijkomen<sup>19</sup>. Sommige fosfaatesters zijn relatief (neuro)toxisch. Dit betreft m.n. de o-cresyl-isomeer. Het gebruik van deze isomeer bij de productie van fosfaatesters wordt vermeden<sup>4</sup>.

#### 4.3.2 Halogeenhoudende fosfaten

Gehalogeneerde fosforhoudende brandvertragers combineren de brandvertragende eigenschappen van het halogeen met die van fosfor en worden veel toegepast. Halogeenen verminderen de dampdruk en de wateroplosbaarheid van de brandvertrager, zodat de verblijftijd in het polymeer verhoogd wordt. Gehalogeneerde fosfaatesters hebben goede mechanische eigenschappen. Een voorbeeld is tris(1-chloor-2-propyl)fosfaat (TCP), dat veel gebruikt wordt in polyurethan schuimen. Tris(2-chloorethyl)fosfaat wordt gebruikt in polyester, polyacrylaten, polyurethanen en cellulose derivaten. Tris(2,3-dibromopropyl)fosfaat is in de meeste landen verboden, omdat het carcinogeen is voor een aantal proefdieren.

#### 4.4 Stikstofhoudende brandvertragers

Brandvertragers gebaseerd op stikstof worden vooral gebruikt in polymeren, die stikstof bevatten, zoals polyurethanen en polyamides, maar ook in PVC en polyolefinen. De stikstofverbinding kan zelfstandig of in combinatie (m.n. met fosfaten) worden toegepast of deel uitmaken van een intumescente systeem. Intumescentieverbindingen worden meestal in de polymereermatrix ingebouwd, vooral in polyolefinen. Een voordeel is dat er minder rook en geen toxische stoffen vrijkomen. Deze systemen zijn echter vaak duurder dan halogeenvverbindingen<sup>13</sup>. Melamine, melaminecyanuraat en melaminefosfaat, andere melaminezouten en guanidine verbindingen vormen de belangrijkste voorbeelden van stikstofcomponenten in intumescente systemen. Een belangrijke markt voor melaminecyanuraat is PU-schuim. Melaminefosfaat, melamediboraaat en dimelaminefosfaat worden toegevoegd aan o.a. polypropreen<sup>5</sup>. Stikstofhoudende brandvertragers zorgen voor schuimvorming, koeling en verdunning, via de vorming van niet-brandbare gassen. In combinatie met fosforverbindingen hebben stikstofverbindingen een complexere functie. Ze verhogen onder meer de stabiliteit van fosforzuur en katalyseren de binding daarvan aan het polymeer. Fosforzuur zorgt voor de vorming van een stabiele char en voorkomt de vorming van gasvormige brandbare componenten (zie paragraaf 4.3).

DSM Melamine is een business groep van het chemieconcern DSM NV en produceert en verkoopt melamine<sup>20</sup>. DSM stelt dat vlamdovende middelen op basis van melamine de mechanische eigenschappen verbeteren. Ook het reologische gedrag zou gunstig beïnvloed worden, evenals de elektrische eigenschappen. De nieuwste stof ontwikkeld bij DSM is Melapur®200 (melaminepolyfosfaat). Deze stof is thermisch stabiel tot 320°C, heeft een zeer lage oplosbaarheid in water en wordt toegepast in polyamides<sup>20</sup>. DSM stelt dat 5 tot 12 % melamineverbinding nodig is om een stof brandvertragend te maken. Andere fabrikanten noemen percentages van 15 tot 20 %. Bij brand ontwijken er uit melamine brandvertragers geen corrosieve gassen. Wel ontstaat CO bij een temperatuur tussen 175 en 200 °C. Ook kan boven 550 °C HCN ontstaan, maar dit zijn zeer kleine hoeveelheden<sup>2</sup>. Aan melaminefosfaat dient een schuimvormende stof te worden toegevoegd, bijvoorbeeld pentaerythritol. Er zijn verscheidene melaminefosfaten, elk met specifieke voordelen. In een vochtig milieu is de oplosbaarheid in water van belang, om uitlogen van de stof te voorkomen. De verdeling en grootte van de deeltjes en de kristalmorfologie spelen een belangrijke rol bij de brandvertragende werking. In de producten van DSM ligt de deeltjesgrootte voor 99% beneden 30 tot 40 µm. DSM produceert ook melaminecyanuraat, waarvan 10% genoeg is voor brandvertraging in (ongevuld) polyamide.

Hoechst Celanese produceert de stikstofhoudende brandvertrager Hostaflam TPAP 750, een product op basis van ammoniumpolyfosfaat voor toevoeging aan polypropreen, ter bevordering van de charvorming. Hoechst heeft een halogeenvrije fosforpolyol Hostaflam TP OP 550 voor flexibele polyurethaanschuimen ontwikkeld<sup>14</sup>. Een toevoeging van 26% geeft de goede brandvertragende werking; dit type zou veel minder gevoelig zijn voor vocht en een hogere thermische stabiliteit hebben (ca. 300 °C) dan voorgaande typen. Armgard NK is een brandvertrager van Albright and Wilson Americas op basis van alkylaminefosfaat, waarvan 30-40 % toegevoegd moet worden. AKZO Chemicals brengt onder de naam Fyrol MC melaminecyanuraat in de handel, evenals Fyrol MP, een melaminefosfaat dat met halogeenvrije fosfaten gebruikt kan worden bij het spuitgieten van polyolefinen (8-20 %).

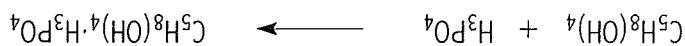
#### 4.4.1 Intumescentiesystemen

- Een *zuurbron*, die de intumescentie reacties initieert; meestal een zout of een niet-vluchtig zuur, bijvoorbeeld boor-, zwavel- of fosforzuur.
- *Polyhidroxyl verbindingen*, die dehydrateren en tot char worden omgezet door de zuuraanval; bijvoorbeeld pentaerythritol, zetmeel en fenol- of ureumharsen.
- *Schuimvormende verbindingen*, die onder invloed van de hoge temperatuur grote hoeveelheden niet-brandbare gassen vormen, zodat een schuimlaag ontstaat; bijvoorbeeld chloorparaffinen, melamine en guanidine.
- *Harbinders*, die ervoor zorgen dat er een laagje over het oppervlak komt, zodat de gassen niet kunnen ontsnappen; bijvoorbeeld gechloreerde rubbers.

In de eerste fase ontleedt de zuurbron:



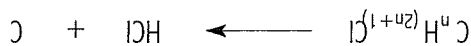
De componenten van het systeem worden zacht en het zuur reageert met de polyhidroxyl-verbinding:



Het mengsel smelt en ontleedt:



Tegelijkertijd ontleedt de schuimmakende verbinding:



Char-vorming is de essentie van een intumescentie systeem. De char-vorming verbetert wanneer de polyhidroxylverbindingen ontleden door verhitting; dan ontstaan er onverzadigde structuren, die snel weer kunnen repolymeriseren tot een thermisch stabiel materiaal. Char-vorming van de ontledingstragumenten concurreert dan effectief met verdamping<sup>17</sup>.

De nieuwste intumescentie systemen worden niet als coatings gebruikt, maar ingebouwd in de matrix<sup>3</sup>. Een voorbeeld van een reactief intumescentiesysteem is poly(bispropoxyfosfazen) (LFR). Deze brandvertrager is effectief bevonden in polyurethaan, maar kan waarschijnlijk ook aan andere polymeren worden toegevoegd. Bij toevoegen van LFR versnelt de polymerisatie van urethaan en vormen zich micro-crosslinks, waardoor de glasstemperatuur van het materiaal verhoogd wordt. Tevens wordt het temperatuurgebied, waarin het polymeer zich als een rubber gedraagt, verlengd. Als er veel LFR aan de PU-matrix wordt toegevoegd treedt fasescheiding op; dit gaat ten koste van de mechanische eigenschappen. Experimenteel werden bij effectieve concentraties echter geen lege ruimtes tussen de matrix en de brandvertrager waargenomen; dit wijst erop dat de matrix en het LFR goed aan elkaar gebonden zijn en de effecten op de mechanische eigenschappen gering<sup>21</sup>.

LFR versnelt de thermische degradatie van PU en verlaagt de temperatuur waarbij deze inzet; hoe meer LFR er toegevoegd wordt hoe eerder de degradatie begint. LFR bevordert de vorming van char. De degradatieproducten van LFR (fosforzuur en poly(fosforzuur)) initiëren de dehydratie

van PU; daarbij ontstaat water, waardoor het brandbare gasmengsel wordt verdund en de temperatuur wordt verlaagd. Daarnaast reageren producten in het gasmengsel met andere overblijfselen tot thermisch stabiele verbindingen. Fosfor blijft tijdens de degradatie in de vaste fase en is alleen daar werkzaam. De synergie tussen fosfor en stikstof in LFR blijkt uit het feit dat er maar 0,67 massaprocent van het element fosfor nodig is. Bij andere fosforverbindingen is dit vaak 1,5 massaprocent<sup>19</sup>.

Samenvattend worden in appendix I de verschillende soorten brandvertragers en hun belangrijkste eigenschappen nog eens opgesomd. Appendix II geeft een kwalitatieve beoordeling van de verschillende brandvertragers met betrekking tot de in hoofdstuk 2 genoemde eisen.

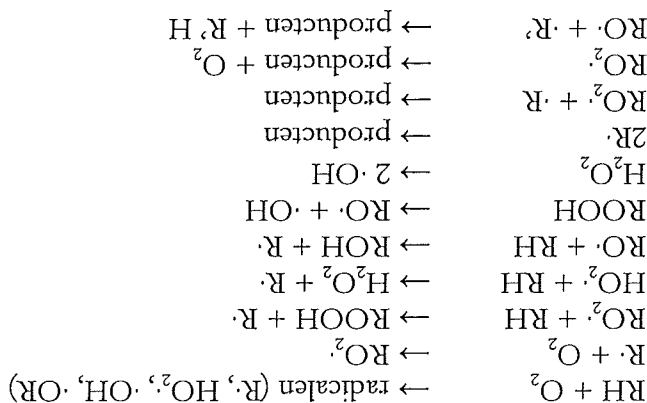




hydperoxide ontstaan zeer reactieve radicalen, die zorgen voor de vlamverspreiding (zie schema 5.1). Afhankelijk van de verbinding ontstaan vervolgens gasvormige verbrandingsproducten en/of char.

Polyetheen degradeert bij 340-440 °C, polypropreen bij 320-400 °C. Polyolefinen branden gemakkelijk. Zonder zuurstof begint de degradatie van PE bij 300 °C en in aanwezigheid van zuurstof al bij 150 °C. PP degradeert nog makkelijker dan PE. De ketens breken op willekeurige plaatsen, zodat er ketens van allerlei lengtes ontstaan. De lange ketenfragmenten en de roetachtige producten zorgen voor sterke rookontwikkeling<sup>24</sup>.

*Schema 5.1: thermooxidatieve degradatie van koolwaterstoffen<sup>25</sup>*



### 5.1.2 Brandvertragers in polyolefinen

Polyolefinen worden vooral brandvertragend gemaakt voor gebruik in elektrische apparaten zoals televisietoestellen, maar ook in warm-waterleidingen en in de auto-industrie<sup>8</sup>.

Veel gebruikte brandvertragers voor polyolefinen zijn halogeenhoudende brandvertragers: decabroomdifenylether, poly-dibroomfenyleenether, epoxideharsen op basis van

tetrabroombisfenol A (TBPA), ethen-bis-tetrabroomftaalmide, TBPA-bis-(2,3-dibroompropyl)ether, ethen-bis(dibroomnorbornaan-di-carboximide),

tetrabroomdipentaerythritol, gechloreerde paraffinen (tot 70% chloor; poeders), gechloreerde cycloalifaten ('dechlorane plus'). Deze worden meestal gecombineerd met antimoontrioxide. Een

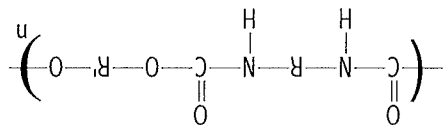
typische samenstelling voor HDPE is bijvoorbeeld<sup>8</sup>:

80 % HDPE  
10 % decabroomdifenylether  
10 % antimoontrioxide

Polyolefinen worden dus voor sommige toepassingen brandvertragend gemaakt, maar het is niet gemakkelijk is om brandvertragers in polyolefinen te verwerken<sup>24</sup>. De brandvertragers moeten een hoge thermische stabiliteit hebben vanwege de hoge verwerkingstemperatuur. Daarom wordt vaak voor halogeenhoudende verbindingen gekozen. Intumescentiesystemen en magnesiumhydroxide zijn ook geschikt en vinden steeds meer toepassing in polyolefinen.

## 5.2 Polyurethaneen

Polyurethane (PU) kan zowel een thermoharder als een thermoplast zijn.



figuur 5.3: Polyurethaan (PU)

Een *thermobarder* is een mengsel van reactieve verbindingen, die bij verwarming reageren en een vaste stof worden door crosslinking. Een *thermoplast* is een polymeer dat zacht wordt bij verwarming. PU ontstaat uit de componenten isocyanaten en polyolen. Het hangt hierbij van de functionaliteit van de grondstof af of een thermoharder (tri-isocyanaten) of een thermoplast (di-isocyanaten) ontstaat. De *functionaliteit* is het aantal reactieve plaatsen aan een monomeer. Bij een functionaliteit van twee ontstaat een lineair molecuul, bij drie kan een netstructuur ontstaan.

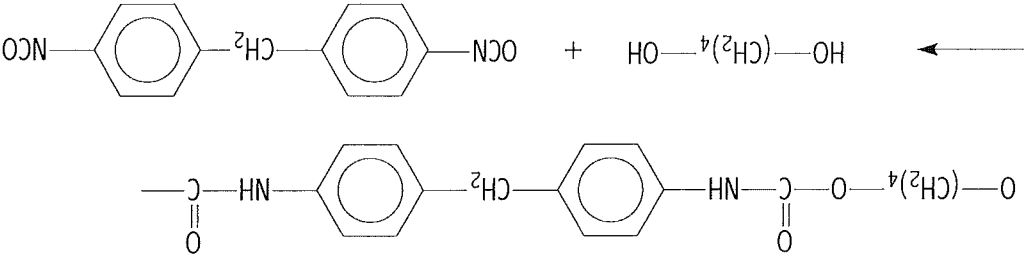
Thermohardend PU wordt het meest toegepast. Door het toevoegen van een blaasmiddel ontstaat hard of zacht PU-schuim. PU hardschuim vindt vooral toepassing in warmte- en geluidsisolatie. Voorbeelden van toepassingen van PU zachtschuim zijn matrassen, meubelkussens, hoofd- en armsteunen in auto's, autobumpers en sponzen. Thermoplastisch PU wordt vanwege zijn specifieke eigenschappen veel gebruikt voor technische toepassingen, in de autobouwwereld, de elektrotechniek en de mechanische techniek.

Eigenschappen van PU zijn<sup>22</sup>:

- hoge elasticiteitsmodulus
- hoge slijtvastheid
- weerstand tegen scheuren
- goede vormstabiliteit en hoge flexibiliteit
- goed dempend vermogen voor geluid bij hoge frequenties
- goed hechtvermogen op metalen
- blijft ook bij zeer lage temperaturen elastisch

### 5.2.1 Degradering van polyurethaneen

Flexibel polyurethaanschuim heeft een lage dichtheid, een hoge oppervlak/inhoud verhouding en een hoge luchtdoorlaatbaarheid. Daardoor heeft het schuim, als het eenmaal in brand staat, een hoge verbrandingssnelheid. Verbranding vindt immers aan het oppervlak plaats. Daar staat tegenover dat de hoeveelheid brandbaar materiaal (per volume) relatief klein is. Bovendien verdunnen niet-brandbare blaasmiddelen de concentratie brandbare componenten in de gasfase. De degradatie van polyurethaan verloopt in twee stappen. Het onderstaande harde polyurethaanschuim is thermisch stabiel tot 120 °C en brandt gemakkelijk. Bij 220 °C begint de depolycondensatie tot de monomere isocyanaten en alcoholen<sup>23</sup>. Bij hogere temperaturen ontstaan koolstofdioxides, water en zwarte roetresten.



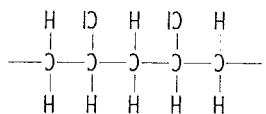
Zacht polyurethaanschuim is stabiel tot 100 °C. Het bevat minder crosslinks dan hard schuim, ondergaat daarom makkelijker depolycondensatie en brandt intenser<sup>24</sup>. De ontstane producten kunnen als brandstof dienen. Bij verdere reactie ontstaan vluchtige stoffen, het zijn met name deze Verbindingen die voor de snelle ontbranding van polyurethanen zorgen.

De brandbaarheid van hard schuim verschilt per polymeer. Schuimen met een hoge concentratie isocyanaatverbindingen zijn gemakkelijk ontbrandbaar en branden langzaam, maar schuimen gebaseerd op polyethertriolen branden niet gemakkelijk. Om een beter brandvertragend product te krijgen wordt soms polyurethaan-gemodificeerd polyisocyanaat schuim gebruikt. Polyisocyanuurat zorgt voor een gecrosslinkt structuur, waardoor het materiaal niet wegvloeit en niet makkelijk ontbrandt. Een polyisocyanuurat schuim zorgt ook voor charvorming, waardoor de weerstand tegen verbranding verhoogd wordt. Door de verwerking van glasvezels of andere hoogsmeltende netstructuren in het polymeer wordt een nog hogere weerstand verkregen. Polyisocyanuurat schuimen en sommige brandvertragende harde polyurethaanschuimen worden gebruikt om effectief brandvertragende, isolerende bouwpanelen te maken. Door zeer vertakte polyolen en isocyanaten te gebruiken wordt een hoge crosslinkdichtheid en dus een betere thermische stabiliteit verkregen<sup>24</sup>.

### 5.2.2 Brandvertragers in polyurethanen

Polyurethanen worden brandvertragend gemaakt voor het gebruik in onder andere meubels, geluidsinstallaties, imitatiehout en toepassingen in transportmiddelen<sup>8</sup>. Veel toegepaste brandvertragers in PU schuimen zijn halogeenvormende en fosforhoudende: pentaabroomdifenyylether, tetraabroomftaalzuuranhydride, tetraabroomftalaaldiolen en -polyethers, hexaabroomcyclohexaan, dibroommethyl dibroomcyclohexaan, dibroomneopentylglycol, dimethylmethylofosfaat (DMMP), tri-(2-chloorethyl)fosfaat (TCEP), tri-(1,3-dichloor-2-propyl)fosfaat (TDCP), tetrakis-(2-chloorethyl)ethene-difosfaat<sup>9</sup>. Ook de anorganische brandvertrager aluminiumtrihydraat<sup>5</sup> vindt veel toepassing. Resina BV produceert PU-hardschuim, dat brandvertragend gemaakt wordt met broom- of fosforhoudende brandvertragers, vanwege de relatief lage prijs en de goede toepasbaarheid van deze Verbindingen in PU-hardschuim. De gebruikte broomhoudende brandvertragers zijn reactief en de fosforhoudende additief. PU-hardschuim wordt verwerkt bij een maximum temperatuur van 170 °C en een druk van maximaal 100 bar. De vloeibare brandvertragers worden tijdens het mengproces toegevoegd. Voor verwerking in PU-hardschuim is vereist dat de brandvertragers vloeibaar zijn<sup>26</sup>.

5.3 Poly(vinyl chloride) (PVC) is een thermoplast. PVC kent twee hoofdtypen: hard en zacht PVC.



figuur 5.4: PVC

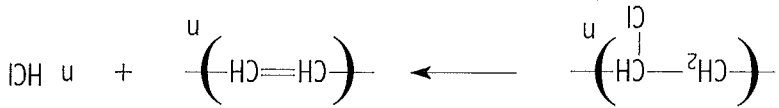
Hard PVC is taai en stijf, koudbestendig en warm vervormbaar; het is ook verkrijgbaar als hardschuim en structuurschuim. Zacht PVC wordt verkregen door menging met weekmakers. Het materiaal is flexibel (rubberachtig), maar niet rekbaar. Belangrijke eigenschappen van hard PVC zijn: hoge hard- en stijfheid, geringe wateropname, goede isolatieweerstand voor elektriciteit en - na toevoeging van stabilisatoren - bestendigheid tegen licht, weersomstandigheden en veroudering. Zacht PVC is flexibel, taai, trillingdempend, slijtvast en licht- en verouderingsbestendig.

Hard PVC wordt vooral toegepast in drinkwater- en afvoerbuizen, dakgoten, gevelpanelen, kabels, flessen, vloertegels en creditcards; zacht PVC in bloedzakken, (tuin)slangen, laarzen/schoeisel, opbergmappen, kunstleer, isolatie voor leidingen en kabels, dak- en bouwfolie en speelgoed. PVC hardschuim wordt toegepast in sandwichpanelen, vormdelen voor vaartuig- en vliegtuigbouw en reddingsvloten.<sup>22</sup> PVC wordt meestal (afhankelijk van het type) verwerkt door spuitgieten bij 175-200 °C en een druk van 3,4 - 3,8 MPa<sup>8</sup>.

### 5.3.1 Degradering van PVC

Verbranding van hard PVC kenmerkt zich door een vlam met een groene rand en vorming van char. Zodra echter de bron wordt verwijderd dooft de vlam meteen<sup>24</sup>, omdat PVC chloor bevat en dus zelf brandvertragend is. Bij verbranding van hard PVC kan wel sterke rookontwikkeling optreden; dit kan verminderd worden door toevoegen van aluminiumtrihydraat, een anorganisch Mg/Zn complex of een andere vulstof.

PVC ontleedt tussen de 200 en 300 °C<sup>4</sup> via zijgroepeliminatie, waarbij HCl vrijkomt<sup>23</sup>:



Bij hogere temperaturen komen kleine hoeveelheden aromatische verbindingen vrij en wordt na crosslinking char gevormd. Door het vrijkomen van HCl en de char-vorming heeft PVC een geringe brandbaarheid. HCl reageert met de radicalen die in het verbrandingsproces de vlam verspreiden; het niet-brandbare HCl schermt tevens de vaste fase af voor verdere aanval van zuurstof (zie ook paragraaf 4.2). Bij verdere verbranding ontstaan alifatische en aromatische verbindingen die samen met HCl voor rookontwikkeling zorgen.

### 5.3.2 Brandvertragers in PVC

Aan zacht PVC worden weekmakers toegevoegd om het materiaal flexibel te maken. Vanwege het toevoegen van (brandbare) additieven moet zacht PVC brandvertragend worden gemaakt, bijvoorbeeld door de keuze van brandvertragende weekmakers. Ftalaten verhogen de verbrandingssnelheid veel gebruikte weekmakers. Ftalaten verhogen de rookontwikkeling en de verbrandingssnelheid en vergemakkelijken de ontbranding. Weekmakers op basis van fosfaatesters zijn minder brandbaar, waarschijnlijk omdat ze voor char-vormende reacties in het polymeer zorgen door vorming van polyfosforzuren bij verhitting. Triaryl fosfaten verbeteren de brandvertragende

wetking, maar veroorzaken meer rookontwikkeling. Alkyl/aryl fosfaten verbeteren de brandvertraging en verhogen de rookontwikkeling niet.<sup>7</sup>

PVC met brandvertragers wordt vooral in touw en kabels gebruikt, maar ook in vloermatten<sup>8</sup>. Als brandvertrager worden vaak gechloreerde paraffinen of fosfaatesters, antimoontrioxide en/of aluminiumhydroxide gebruikt<sup>5</sup>. Een typisch zacht PVC bevat dus naast PVC een weekmaker, een brandvertrager en andere additieven. Bijvoorbeeld:

- 55 % PVC
- 30 % dioctylftalaat (weekmaker)
- 5 % PBBO (polygebromeerde bifenyloxydes)
- 9 % tricresylfosfaat
- 0,5 % glijmiddel
- 0,5 % stabilisator

## 6. Ontwikkelingen in brandvertragende systemen

Dit hoofdstuk behandelt enkele ontwikkelingen in recent en lopend onderzoek op het gebied van brandvertragers. Er wordt zeer veel onderzoek gedaan naar verschillende soorten brandvertragers en verschillende substraten; een compleet overzicht is hier dus absoluut niet mogelijk. Veel onderzoek richt zich op verangiging van halogeenhoudende brandvertragers, die in zowel polyolefinen, PVC als polyurethanen veelvuldig worden gebruikt. Er wordt gezocht naar een brandvertrager die niet toxisch, niet corrosiverend en bij voorkeur wel rookonderdrukkend is en tevens de gunstige brandvertragende eigenschappen van halogeenhoudende brandvertragers heeft. Dit hoofdstuk besteedt speciale aandacht aan ontwikkelingen in brandvertragers voor de drie polymereersorten die in hoofdstuk 5 aan bod zijn gekomen. Meer algemeen is de beschrijving van een aantal nieuwe ontwikkelingen, zoals het op nanoschaal verdelen van brandvertragers en intumescentiesystemen. Verges is in de literatuur gezocht naar onderzoek naar polymeren die (intrinsiek) zelf brandvertragend zijn. Hier beperkt de ontwikkeling zich tot reactieve brandvertragers en halogeenhoudende polymeren (zoals PVC), die eerder zijn beschreven.

### 6.1 Ontwikkelingen voor gebruik in polyolefinen

Bij polyolefinen is vooral de thermische stabiliteit van de brandvertrager belangrijk, omdat deze polymeren (met name PP) bij hoge temperaturen worden verwerkt. De Universiteit van Turijn (Italië) werkt samen met Montell (producent van PP) aan een optimale mix van melamine met andere minerale vulstoffen. Het toevoegen van melamine aan een minerale brandvertrager voor polypropreen verbetert de brandvertragende werking en vermindert het nagloeien, dat vaak een probleem is bij het gebruik van minerale vulstoffen alleen. Volgens Montell is melamine thermisch niet stabiel genoeg; optimalisatie van de nodige maatregelen voor de verwerking moet nog plaatsvinden. Melamine vermindert het benodigde percentage brandvertrager voor PP, waardoor de brandvertragende compositie goedkoper wordt dan bij het gebruik van mineralen alleen. Een combinatie van 40% melamine en 25% minerale vulstof gaf de beste resultaten<sup>27</sup>.

In Turijn is tevens onderzoek gedaan naar de brandvertragende werking van een co-polymeer van polyethyleen, ethyleen vinylacetaat (EVA). Het gunstigste resultaat biedt een intumescentie-systeem bestaande uit melaminefosfaat en fosfaat-fosfaat gesubstitueerd trimethylamine. EVA blijkt zelf een belangrijke rol te spelen in het intumescentie mechanisme<sup>28</sup>. Het gebruik van magnesiumhydroxide (als gedeeltelijke vervanging voor antimonooxide) is onderzocht door Occidental Chemical Corporation. In EVA komt het synergistische systeem van magnesiumhydroxide en een gechloreerde brandvertrager als beste naar voren. Een combinatie van ijzer(III)oxide met een gechloreerde brandvertrager en zinkstercaraat-behandelde talk blijkt een verbeterde brandvertragende werking en een rookverminderende werking te hebben<sup>29</sup>. In patent US 5859109 claimt de J.M. Huber Corporation een brandvertragende compositie te hebben gevonden, die bij toepassing in polyolefinen de fysische eigenschappen daarvan niet aantast. Het gaat hier om een mengsel van 25% magnesiumhydroxide, 20% melamine en 1% novolac (een sterk vertakt polyol). Albright & Wilson Americas heeft nieuwe alkyl aminofosfaat brandvertragers, gebaseerd op een synergistisch effect tussen fosfor en stikstof, getest. De alkyl aminofosfaat brandvertrager is effectief in PP, PE, EVA co-polymeren en styreen, waarbij 30-40% nodig is<sup>30</sup>. Het bedrijf stelt ook dat een synergistische combinatie van rode fosfor en een fenolverbinding char-vorming veroorzaakt. Dit systeem kan voor (niet-vezelversterkte) technische polymeren gebruikt worden en is bruikbaar voor polymeren die ontlede tot 400 °C.

## 6.2 Ontwikkelingen voor gebruik in polyurethanen

Aangezien polyurethanen uit 'oneindig' veel isocyanaten en polyolen kunnen worden opgebouwd gaat de aandacht van onderzoek vooral uit naar reactieve brandvertragers.

In Taiwan zijn anionische waterige polyurethaan-dispersies ontwikkeld met behulp van een dispersieproces van carboxylgroepen, die PU prepolymere bevatten, en middelen voor neutralisatie en ketenverlenging. Fosforhoudende anti-oxidanten zijn covalent aan de PU prepolymere gebonden. Het ontstane PU heeft betere mechanische, fysische en thermische eigenschappen. De brandvertragende werking is sterk verbeterd door de aanwezigheid van zowel fosfor als stikstof in het uiteindelijke polymeer. Dit is dus een reactieve brandvertrager.<sup>30</sup>

Bij het Florida Institute of Technology (USA) is onderzoek gedaan naar block co-polyurethanen, die met ferroceen (ijzerzout van dicyclopentadien) zijn gemodificeerd. Deze reactieve brandvertrager bevat siliconen en fosfor, die een synergetische werking hebben.<sup>31</sup> Deze co-polymere laten een daling van de warmteafgifte-snelheid zien van 40-80% (t.o.v. niet-gemodificeerd polyurethaan), een hoge thermische stabiliteit en een betere char-vorming.

Reed e.a. hebben aan de Pennsylvania State University (USA) de brandvertragende werking van polyurethaan/poly[bis(carboxylatofenoxyl)fosfazeen] onderzocht. Het polyfosfazeen is door reactieve menging met diisocyanaat en diol prepolymere aan het polyurethaan toegevoegd. Toevoegen van polyfosfazeen bevordert de charvorming en geeft een beter resultaat van de zuurstofindex.<sup>32</sup>

Verder is gebleken dat ammonium fosfaat en rode fosfor uitstekende halogeenvrije brandvertragers zijn voor allerlei thermosets, bijvoorbeeld polyurethaan.<sup>33</sup>

## 6.3 Ontwikkelingen voor gebruik in poly(vinyl chloride)

Bij PVC is de rookontwikkeling vaak een groter probleem dan de brandbaarheid. Daarom moet de brandvertrager het liefst ook een rookonderdrukkende werking hebben. Hieraan wordt veel aandacht besteed bij het onderzoek.

De Borax Flame Retardant Group ontwikkelt in samenwerking met Albemarle Co. nieuwe brandvertragersystemen voor verschillende polymeren, waarbij boraten worden gebruikt. U.S. Borax onderzocht zinkboraat als synergetist in halogeenvrijhoudende en -vrije systemen. In halogeenvrijhoudende systemen geeft de combinatie van zinkboraat en aluminiumtrihydraat (zonder antimoonoxide) de beste rookvermindering in vast PVC.

Borax (Firebrake ZB brandvertrager) kan antimoonoxide als synergetist vervangen. Combinatie met andere op mineralen gebaseerde additieven is mogelijk. Het kan gebruikt worden als synergetist met broomhoudende brandvertragers, zodat een lage concentratie broomhoudende brandvertragers voldoende is.<sup>15</sup>

Bij de Central South University of Technology in Changsha (China) is het brandvertragende gedrag van zinkboraat in PVC onderzocht. Daarbij is gebleken dat zinkboraat in brandend PVC boorchloride vormt; daardoor wordt het  $B_2O_3$  glaslaagje afgebroken en verdampht het boor, wat nadelig is voor de brandvertragende werking.<sup>34</sup> Dit verbeterde inzicht in de werking van zinkboraat kan leiden tot onderzoek naar een systeem waarin het glaslaagje niet meer afgebroken wordt, zodat de brandvertrager effectiever werkt.

In het National Research Centre in Cairo (Egypte) is onderzoek welke gehydrateerde minerale vulstof (o.a. aluminium hydroxide, magnesium hydroxide en calcium hydroxide) de beste brandvertragende werking heeft. Aluminium hydroxide blijft in PVC het beste.<sup>35</sup>

Bij de Universiteit van Northumbria (Engeland) is aangetoond dat charvorming in gechloreerde polymereersystemen afhangt van de hoeveelheden chloor en ijzeroxide ( $FeOOH$ ), een stof die als rookonderdrukker aan materialen wordt toegevoegd. Een lage  $Fe:Cl$  ratio geeft meer charvorming dan een hoge  $Fe:Cl$  ratio. IJzer werkt bij de charvorming als katalysator. Er is synergie tussen ijzeroxide en antimoontrioxide, zowel in brandvertraging als in onderdrukkning van rook. Tevens is aangetoond dat als weekmaker beter een fosfaatester (alkyl diaryl fosfaat) in

plaats van een flaat gebruikt kan worden, gezien de brandvertragende werking. De oorzaak is waarschijnlijk dat de fosfaatester het polymeer stabiliseert tegen thermische decompositie.<sup>7</sup> Occidental Chemical Corporation heeft een stabiele gechloreerde brandvertrager met synergiëten ontwikkeld om de fysieke en de elektrische eigenschappen van PVC te verbeteren. Een mengsel van zinkboraat, antimoontrioxide en een cycloalifatische gechloreerde brandvertrager is werkzaam in een gehalte van 22%. Wanneer antimoontrioxide wordt vervangen blijkt ijzeroxide in combinatie met zinkboraat de meest effectieve synergië, waarvan slechts 15 % nodig is. Hierbij is o.a. ijzeroxide zwart ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en ijzeroxide gel ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) gebruikt. Ook blijkt dat zinkboraat alleen (dus zonder ijzeroxide of antimoontrioxide) geen synergië is voor de gechloreerde brandvertrager (in bijvoorbeeld nylon).<sup>29</sup>

#### 6.4 Ontwikkelingen in intumescentiesystemen

In Polen is onderzocht wat de beste intumescente coating voor hout is. Een verbinding van ureum, dicyaandiamide, monoammoniumfosfaat en dextrine heeft de beste brandvertragende werking.<sup>36</sup>

Om intumescente systemen te perfectioneren moet er naar actieve katalysatoren gezocht worden die, naast fosfor, charring bevorderen. Onderzoek van de reologie van de char zal informatie geven over de relatie tussen de effectiviteit en de structuur van de brandvertrager.<sup>37</sup> Bij het Fire Science Division, Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology wordt onderzoek gedaan naar anorganische stoffen, die aan een organisch polymeer toegevoegd kunnen worden om charring te bevorderen. Hierbij wordt niet alleen de brandbaarheid vermindert, maar worden ook fysieke eigenschappen verbeterd.<sup>37</sup>

#### 6.5 Nanoverdelingen

Door een compositie op nanoschaal te maken van polymeer en brandvertrager ontstaat een verbeterde brandvertragende werking, zo blijkt uit onderzoek van het National Institute of Standards and Technology (USA). Daar is een nylon-6/klei nanoverdeling gemaakt met 5% klei (bijv. montmorilloniet of fluorohectoriet) als brandvertrager. Er ontstaat een effectief brandvertrager systeem met verbeterde fysieke eigenschappen van het polymeer, in plaats van de gebruikelijke verslechtering. De werking berust op de bevordering van char-vorming door de kleideeltjes. Deze zorgen ook voor een slechtere doorlaatbaarheid, waardoor brandbare gasen minder makkelijk uit het materiaal vrij kunnen komen.<sup>38</sup> Niet alleen in nylon, maar ook in polypropen en in andere polymeren is de nanosstructuur effectief gebleken. Ook kan een combinatie van de nanosstructuur met andere brandvertragers worden gebruikt, bijvoorbeeld met ammoniumfosfaat in EVA.<sup>39</sup>

#### 6.6 Recycling

Een belangrijk aandachtspunt bij de beoordeling van brandvertragers is, naast de werkzaamheid en de verwerkbaarheid, de mogelijkheid tot recycling van de kunststof. De brandvertrager kan bij recycling van de kunststof zijn functie verliezen; de brandvertrager kan ook de verwerking van de kunststof in deze fase bemoeilijken.

Het BSEF (Bromine Science and Environmental Forum) heeft een onderzoek gedaan naar de recyclebaarheid van PC/ABS met verschillende brandvertragers. Alleen ABS-systemen, die broomhoudende brandvertragers bevatten, behouden na recycling hun brandvertragende werking. Een PC/ABS systeem met niet-halogeenhoudende brandvertragers is niet goed te recyclen; de reden daarvoor is niet onderzocht. BSEF zit hierin een algemeen voordeel voor broomhoudende brandvertragers.<sup>40</sup>

Voor kunststoffen in elektronische apparaten is de recycling een belangrijk aspect. General Electric Plastics (GEP) produceert vooral technische polymeren, zoals PC, PBT (polybutyleterflaat), ABS en PPO (poly(propreenoxide))/HIPS (high impact polystyreen). Deze



worden vrijwel allemaal brandvertragend gemaakt. Brandvertragers zijn veelal halogeenhoudend of fosforhoudend. De erwing van GEP is dat kunststoffen met beide soorten brandvertragers goed gerecycled kunnen worden; halogeenhoudende brandvertragers lenen zich iets beter dan fosfaten<sup>18</sup>.

Resina gebruikt in PU-hardschuim ook halogeen- en fosforhoudende brandvertragers. In deze toepassing wordt PU niet gerecycled, maar dat ligt aan het polymeer en niet aan de brandvertrager<sup>26</sup>. Het polymeer is dus ook een belangrijke factor in de mogelijkheid tot recycling. Het recyclebedrijf Lankhorst Recycling BV verwerkt vooral PP en PE. Brandvertragers in halogeenhoudende verbindingen gebruikt, maar de hoeveelheden in de kunststoffen zijn zo klein dat dit niet leidt tot emissies boven de toegestane hoeveelheid. Bij recycling van deze verbindingen blijft de brandvertragende werking intact. Er wordt echter weinig aandacht besteed aan de brandvertragende eigenschappen van het uiteindelijke product, omdat het meestal niet brandvertragend hoeft te zijn. Lankhorst produceert vooral producten voor gebruik buitenshuis, zoals paaltjes, brugonderdelen en pellets<sup>41</sup>.

#### 6.7 Overige ontwikkelingen

ATO (Instituut voor Agrotechnologisch Onderzoek) ontwikkelt nieuwe brandvertragende middelen voor de bouwmaterialenindustrie, als EET-kemprojet (Economie Ecologie Technologie) in samenwerking met een producent van brandvertragers (Dick Peters BV) en SHR Hout Research. Vereiste is dat deze middelen onschadelijk zijn voor het milieu en dat ze zorgen voor een toename van het gebruik van natuurlijke materialen (cellulosematerialen) in de bouw<sup>42</sup>.

De milieuvriendelijkheid staat dus voorop; verder moet de brandvertrager reactief zijn en mag het product geen vocht aantrekken. Een reactieve brandvertrager reduceert de kans op uitlogen; door de brandvertrager specifiek met de OH-groepen van cellulose te laten reageren wordt het product veel minder hydrofiel. Halogenen komen niet in aanmerking vanwege de toxiciteit; mineralen ook niet, omdat ze niet goed binden aan de OH-groepen en omdat ze vocht aantrekken. Men zoekt specifiek naar fosfor/stikstof verbindingen<sup>43</sup>.

Bij de ontwikkelingen in PP/PE (paragraaf 6.1) en PU (paragraaf 6.3) is al een aantal onderzoeken genoemd naar de vervanging van antimoontrioxide door andere metaalzouten (magnesiumhydroxide, zinkboraat e.a.). De vervanging is niet altijd eenvoudig; vooral de temperatuur waarbij de stof uit het materiaal verdamppt is een probleem. Zinkoxide bijvoorbeeld verdamppt te vroeg, zodat het al verdwenen is voordat het met broom een synergetisch effect kan hebben.

Alcan Chemicals heeft de invloed van opvultechnie op brandvertragende werking onderzocht. Daaruit bleek dat de brandvertragende werking in het algemeen beter is naarmate de deeltjes kleiner zijn. De structuur van het opvulstof is belangrijk omdat deze radicaalreacties kan termineren voordat de verbranding plaatsvindt. Alcan concludeert dat de brandvertragende werking kan verbeteren door het opvulstof van brandvertragers te veranderen<sup>12</sup>.

Ciba Specialty Chemicals heeft ontdekt dat N-alkoxy gehinderde amine (NOR) een synergetisch brandvertragend effect heeft met een halogeenhoudende brandvertrager. NOR is langdurig thermisch en UV stabiel; er is een relatief klein percentage brandvertrager nodig<sup>12</sup>.

Dow Corning heeft het gebruik van siliconen als brandvertrager onderzocht. Siliconen hebben een brandvertragende werking en verbeteren tevens ook de sterkte van de thermoplasten. Bij toevoeging van 15% verminderen warmteafgifte, CO- en rookontwikkeling voldoende<sup>29</sup>.

#### 6.8 Toekomstverwachting

De verwachting tot 2003 is dat de markt voor brandvertragers gemiddeld 3,5 tot 4,0 %/jaar in volume en waarde zal stijgen<sup>16</sup>. Momenteel worden van de verschillende typen organische brandvertragers vooral de halogeenhoudende brandvertragers veelvuldig toegepast. Ze zijn relatief goedkoop en voldoen aan de gestelde eisen wat betreft brandvertraging en verwerkbaarheid. De toekomst van dit type brandvertragers hangt af van de ontwikkelingen in de regelgeving op milieugebied. Zolang er geen 'strengere' regelgeving komt, zullen deze brandvertragers toegepast worden, ondanks hun mogelijke slechte naam.

Er vindt veel onderzoek plaats naar brandvertragers, naar allerlei systemen, veelal met het oog op de vervanging van halogeenhoudende brandvertragers. Een belangrijk deel van het onderzoek betreft synergistische systemen, gebaseerd op de gecombineerde werking van meerdere brandvertragers. Dit zijn niet per se nieuwe verbindingen, maar vaak nieuwe combinaties van bestaande typen brandvertragers. De totale hoeveelheid brandvertrager per hoeveelheid kunststof neemt hierdoor af. Reactieve brandvertragers krijgen in het onderzoek veel aandacht, vanwege de relatief geringe kans op uitlogen. Intumescentiesystemen zijn in opkomst, maar nog erg duur. Onderzoek naar optimalisatie van deze systemen is erg belangrijk en volop aan de gang. Noemenswaardig is de snelle stijging van de productie en het gebruik van magnesiumhydride, mede omdat de stof steeds goedkoper geproduceerd kan worden. Een nieuwe ontwikkeling is ook het gebruik van siliconen. Veelbelovend is de ontwikkeling van (klei-) nanoverdeling van de brandvertrager, evenals de optimalisering van de oppervlaktestructuur. Dit kan behalve een verbetering van de brandvertragende werking ook een verbetering van de mechanische eigenschappen en de bariëre eigenschappen betekenen.

## 7. Conclusie

Verbranding is een gasfase reactie tussen vluchtige stoffen en zuurstof. Bij voldoende warmteproductie ontstaat een verbrandingskring, waarin vaste stof ontleedt tot brandbare gassen. Brandvertragers verbreken deze verbrandingskring. Dit kan op verschillende plaatsen in de kring en via verschillende mechanismen: verdunning van het gas, koeling, het vormen van een beschermende laag (coating), fysische verdunning of een chemische reactie.

Een brandvertrager moet aan veel eisen voldoen en een ideale brandvertrager bestaat (nog) niet. Naast de brandvertragende werking zijn vooral de toepasbaarheid in het materiaal en de prijs erg belangrijk. De toxiciteit en milieueigenschappen van de brandvertrager en zijn afbraak- en verbrandingsproducten worden belangrijker.

De belangrijkste groepen brandvertragers zijn: anorganische, organische halogeenhoudende, organische fosforhoudende en stikstofhoudende brandvertragers. De werking en de voor- en nadelen van deze groepen zijn samengevat in Appendix I en II.

Naar verwachting zal de brandvertragermarkt de komende jaren stijgen in volume en waarde. Momenteel worden vooral halogeenhoudende brandvertragers veelvuldig toegepast, maar andere brandvertragers zoals magnesiumhydride en intumescentiesystemen winnen terrein.

Aandacht is besteed aan de toepassing van brandvertragers in een aantal (bulk)kunststoffen. Polyolefinen (met name polypropreen) zijn moeilijk brandvertragend te maken, vanwege de hoge verwerkingsstemperatuur. Er is een thermisch stabiele brandvertrager nodig. Vaak wordt een synergetisch systeem van halogenen met antimoan gebruikt. Tegenwoordig worden ook intumescentiesystemen en magnesiumhydride steeds vaker toegepast.

Polyurethaan wordt vaak brandvertragend gemaakt met broom- en fosforhoudende brandvertragers. Er wordt veel gezocht naar reactieve brandvertragers.

PVC is al brandvertragend, maar weekmakers zorgen ervoor dat brandvertragers soms toch nodig zijn. Veelal wordt gekozen voor brandvertragende weekmakers, zoals fosfaatesters. Voor PVC wordt vooral gezocht naar toekonderdrukken verbindingen.

Er vindt veel onderzoek naar 'nieuwe' brandvertragers plaats; dit rapport geeft een beknopt overzicht. Een belangrijk doel is de verandering van halogeenhoudende verbindingen, vanwege hun nadelige milieu-eigenschappen. Veel onderzoek richt zich op synergie tussen verschillende brandvertragers, die kan leiden tot een effectievere werking en een lagere dosis. Fysische aspecten zijn ook belangrijk: zo blijft een nanoverdeling van deeltjes de brandvertragende werking te verbeteren; ook oppervlaktemodificatie verbetert de werking. Sinds kort is er een nieuw discussieonderwerp bij: recycling. Vooral bij de recycling van elektronische apparatuur kan de mogelijk invloed van de brandvertrager een rol gaan spelen.

Onderzoek naar alternatieven is complex vanwege de vele (soms tegenstrijdige) aspecten waarmee rekening moet worden gehouden. Bovendien zijn de eigenschappen van de brandvertragers mede afhankelijk van de eigenschappen van verschillende polymere typen. Veel onderzoek richt zich daarom op de optimalisatie van brandvertragers op deelaspecten of op de verbetering van bestaande brandvertragers (bijvoorbeeld door synergie).

Gezien het hoge trial-and-error karakter van het onderzoeksveld lijkt dit de aangewezen strategie voor de verbetering van brandvertragers. Bij de ontwikkeling van nieuwe brandvertragers of verbetering van bestaande (mixen) van brandvertragers voor specifieke polymerverbindingen is het echter van groot belang dat de verschillende eigenschappen integraal beoordeeld worden.

# Literatuur

1. Wiersma, G., *Stofdocument Broomboudende Brandvertragers* (2000), KNN Milieu/Chemiewinkel, Groningen
2. *Kunststof en Rubber*, 6 (1995) p. 21-22
3. Troitzsch, J., *International Plastics Flammability Handbook*, 2nd edition, Hanser Publishers, New York (1990) p. 43-62
4. *Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 10 (1993) p. 930-1022
5. Esch, G.J., *Flame Retardants: A General Introduction*, World Health Organization, Geneva (1997) p.3-30
6. <http://www.bfllnlist.gov/objectives/fsm/2ksu8654116.html>
7. Carty, P., White, S., *Polymer Degradation and Stability*, 63 (1999) p. 455-463
8. *Techno-economic study on the reduction of industrial emissions to air, discharges to water and the generation of wastes from the production, processing and destruction (by incineration) of brominated flame retardants*, European Commission, Luxembourg (1996)
9. *Kunststof en Rubber*, 4 (1994) p. 17-22
10. Boer, M.K., Boer, J., Boon, J.P., *Polybrominated biphenyl and diphenylether flame retardants* (1996), Mariene Biologie, Groningen
11. Ainsworth, S., *Chemical and engineering news* (25 oktober 1993) p.15-16
12. *Plastics, Additives & Compounding*, 5 (2000) p. 24-27
13. Shelly, S., *Chemical Engineering*, 100 (1993) p. 71-74
14. Murphy, J., *Additives for Plastics Handbook*, Elsevier, Oxford (1996)
15. *Plastics, Additives & Compounding*, 2 (2000) p.12
16. *Plastics, Additives & Compounding*, 5 (2000) p. 18-23
17. Al-Malika, S., Golovoy, A., Wilkie, C.A., *Chemistry and Technology of Polymer Additives*, Blackwell Science, Oxford (1999) p. 133-134
18. Dhr. R. van de Meer, GEPlastics, telefoongesprek op 12-9-2000
19. Wang, P., e.a., *Polymer Degradation and Stability*, 66 (1999) p. 307-315
20. [http://195.0.10.4/dsm\\_tech\\_press/upload/Melapur.htm](http://195.0.10.4/dsm_tech_press/upload/Melapur.htm)
21. Chiu, W., e.a., *Polymer Degradation and Stability*, 66 (1999) p. 233-239
22. <http://www.mrk.nl/>
23. McNeill, I.C., *Macromolecular Chemie, Macromolecular Symposia*, 74 (1993) p.11-20
24. Troitzsch, J., *International Plastics Flammability Handbook*, 2nd edition, Hanser Publishers, New York (1990) p. 16-42
25. Hoff, A., Jacobsson, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 26 (1981) p. 3409-3423
26. Dhr. van der Wal, Resina, schriftelijke mededeling, 25-9-2000
27. *Additives for polymers*, 11 (1999) p. 8-10
28. Camino, G., Sgobbi, R., Zaopo, A., Colombier, S., Scelza, C., *Fire and Materials*, 24 (2000) p. 85-90
29. *Plastics compounding: for resin producers, formulators and compounders*, 17 (1994), nr. 1, 31-34
30. Wang, T., Chen, K., *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1999) p. 2499-2509
31. Najafi-Mohajeri, N., Nelson, G.L., Benrashed, R., *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (2000) p. 1847-1856
32. Reed, C.S., e.a., *Polymer Engineering and Science*, 40 (2000) p. 465-472
33. Horold, S., *Polymer Degradation and Stability*, 64 (1999) p. 427-431
34. Youming, Y., Xichang, S., Ruotong, Z., *Journal of Fire Sciences*, 17 (1999) p. 355-361
35. Saad, A.L.G., Sayed, W.M., Ahmed, M.G.M., Hassan, A.M., *Journal of Applied Polymer Science*, 73 (1999) p. 2657-2670
36. Wladyska-Przybylak, M., Kozlowski, R., *Fire and Materials*, 23 (1999) p. 33-43
37. Al-Malika, S., Golovoy, A., Wilkie, C.A., *Chemistry and Technology of Polymer Additives*, Blackwell Science, Oxford (1999) p. 135-150
38. Gilman, J.W., Kashitwenhan, J.D., *Sample Journal*, 33 (1997) p. 40-46
39. Gilman, J.W., *Applied Clay Science*, 15 (1999) p. 31-49
40. [http://205.232.112.21/bsef/tp\\_report.htm](http://205.232.112.21/bsef/tp_report.htm)
41. Dhr. E. Koops, Lankhorst Recycling BV, interview op 8-9-2000
42. <http://www.eet.nl/projecten/detail.asp?...KIJEM99008,KIJEM99007,KIJEM99001,KIJEM98104>
43. Dhr. van Voorn, ATO, telefoongesprek, 5-9-2000

## Appendix I

### Eigenschappen van de verschillende soorten brandvertragers

Type brandvertrager		Benodigde hoeveelheid	Werking	Voordelen	Nadelen
Anorganisch	Metaalhydride	50-80 %	Koeling en verdunning	Rookonderdrukkende werking, geen toxische stoffen	Benodigde hoeveelheid
	Antimoonverbindingen	2-10 % + gehalogeneerde verbinding	Char-vorming en reactie in de gasfase	Benodigde hoeveelheid, thermische stabiliteit	Toxisch
	Boorverbindingen	Tot 20 % of 3- 250 phr	Coating-vorming	Niet toxisch, thermische stabiliteit, rookonderdrukkend	(Soms) oplosbaar in water
	Fosforverbindingen	4 % van alle aanwezige deeltjes <sup>33</sup>	Char-vorming	Benodigde hoeveelheid	Prijs
Organisch Halogeenhoudend	Broomhoudend	4-25 % + antimoonverbinding Zonder Sb: 40-50% <sup>26</sup>	Reactie in de gasfase	Chemische resistentie, prijs	(Mogelijk) toxisch, corrosie
	Chloorhoudend	10-30 % + antimoon-verbinding <sup>4</sup>	Reactie in de gasfase	Chemische resistentie, prijs	(Mogelijk) toxisch, corrosie
Organisch fosforhoudend	Niet-halogeenhoudend	10-25% <sup>18</sup>	Char-vorming	Niet toxisch, geen corrosie, thermische stabiliteit <sup>18</sup>	Prijs, levensduur in materiaal
	Halogeenhoudend	5-20% <sup>18</sup>	Char-vorming	Thermische stabiliteit <sup>18</sup> , benodigde hoeveelheid	(Mogelijk) toxisch, corrosie
Stikstofhoudend		5-20% + andere stoffen om intumescentie systeem te maken	Char-vorming	Niet toxisch, rookonderdrukkend	Prijs

## Appendix II

### Kwalitatieve beoordeling van verschillende brandvertragers

+ = goed  
o = redelijk  
- = slecht

Type brandvertrager		Benodigde hoeveelheid	Thermische stabiliteit	Prijs	Toxiciteit	Chemische resistente	Rook-ontwikkeling
Anorganisch	Metaalhydroxide	-	+ / o	o	+		+
	Antimoonverbindingen	+	+	o	-		o
	Boorverbindingen	o	+	o	+	-	+
	Fosforverbindingen	+	+	o	+	-	o
Gehalogeneerd organisch	Broomhoudend	o	o	+	-	+	o
	Chloorhoudend	o	o	+	-	+	o
Organisch fosforhoudend	Niet-halogeenhoudend	o	o	-	+	-	o
	Halogeenhoudend	+	o	o	-	+	o
Stikstof gebaseerd		o	- / o	-	+		+

